

FLUORINE-CONTAINING WATER AND OIL REPELLENT**Publication number:** JP4080219**Publication date:** 1992-03-13**Inventor:** SHIOYA GENICHIROU; KAMATA TAKASHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

- international: C08F4/04; C08F214/08; C08F220/22; C08F220/32;
C08F220/36; C08F220/58; C08F222/12; C09K3/18; C08F4/00;
C08F214/00; C08F220/00; C08F222/00; C09K3/18; (IPC1-7):
C08F220/22; C08F220/36; C08F222/12; C09K3/18

- european:**Application number:** JP19900190819 19900720**Priority number(s):** JP19900190819 19900720

Report a data error here

Abstract of JP4080219

PURPOSE:To prepare the title repellent excellent in water- and oil-repellent properties and storage stability and comprising an aq. dispersion contg. a copolymer consisting of structural units derived from specific compds. and a polymn. initiator by using a specific compd. as the initiator. **CONSTITUTION:**A water and oil repellent comprising an aq. dispersion contg. a copolymer consisting of structural units derived from a polymerizable polyfluoroalkyl compd. (e.g. a perfluoroalkylethyl acrylate), vinyl or vinylidene chloride, and a compd. copolymerizable with the polyfluoroalkyl compd. (e.g. N-methylolacrylamide) and a polymn. initiator is prepared by using a compd. which contains no Cl ion in the form of a hydrochloride and is dispersible in water [e.g. azobis (dimethyleneisobutyramidine)] as the initiator.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-80219

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月13日

C 08 F 220/22
220/36
222/12
C 09 K 3/18

MMT
MMP
MMH
103

7242-4J
7242-4J
7242-4J
8318-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 フツ素系撥水撥油剤

⑯ 特 願 平2-190819

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

⑱ 発 明 者 塩 冶 源 市 郎 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑲ 発 明 者 鎌 田 俊 神奈川県横浜市緑区荏田町297-3
⑳ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

フツ素系撥水撥油剤

2. 特許請求の範囲

1. ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む共重合体及び重合開始剤を含む水分散型のフツ素系撥水撥油剤において、重合開始剤が、塩酸塩の形の塩素イオンを含まず水分散可能なものであることを特徴とするフツ素系撥水撥油剤。

2. 塩酸塩の形の塩素イオンを含まず水分散可能な重合開始剤がアゾ系の重合開始剤である請求項1に記載のフツ素系撥水撥油剤。

3. アゾ系の重合開始剤がN、N'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]である請求項2に記載のフツ素系撥水

撥油剤。

4. 撥水撥油剤中の塩素イオン濃度が20mol% / ℓである請求項1に記載のフツ素系撥水撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、改良された撥水撥油剤に関するものであり、更に詳しく言えば、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む共重合体よりなる化合物で、高い撥水撥油性を有しかつ高い貯蔵安定性を有する撥水撥油剤に関するものである。

[従来の技術]

従来より、水分散型のフツ素系撥水撥油剤として、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させたもの

が撥水撥油性に非常に有用である事は知られている。しかるにこれらの共重合組成物を長期間貯蔵しておく、着色やエマルションの崩壊によるゲル化などの問題があり布帛の色調変化や処理時の性能低下などの問題が認められていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、従来技術が有していた塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤において長期貯蔵時の品質低下を解消し長期貯蔵時の貯蔵安定性を飛躍的に向上させようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

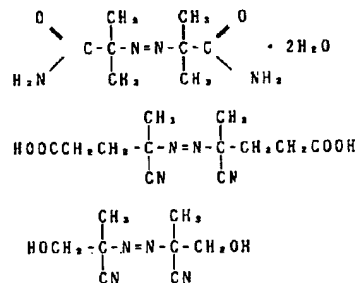
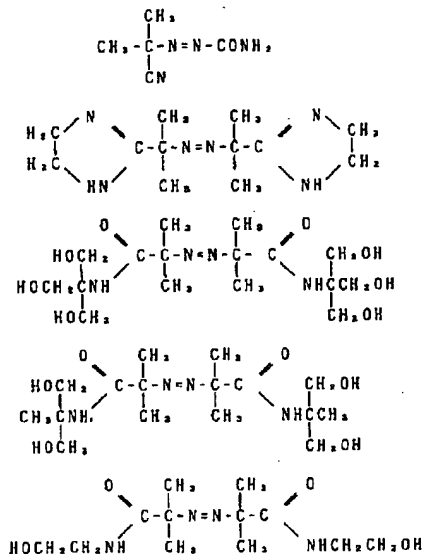
本発明者はポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させて得られる水分散型のフッ素系撥水撥油剤の優れた性能を損なう事なく、さらに長期間の貯蔵安

定性が実際の使用に問題を生じない程度まで改良された撥水撥油剤を提供することを目的として種々の研究、検討を重ねた結果、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤において、共重合をおこなうときの重合開始剤として、塩酸塩の形の塩素イオンを含まず、しかも水分散可能な重合開始剤を使用することによって得られる撥水撥油剤が良好な貯蔵安定性を有することを見いだして本発明に至った。

すなわち本発明は、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させるときの重合開始剤として、塩酸塩の形の塩素イオンを含まず、しかも水分散可能な重合開始剤を使用することによって、共重合体組成物の媒体である水中の塩素イオン濃度をさげ、高い撥水撥油性を発現すると共に、長期間良好な貯蔵安定性を発現する撥水撥油剤を提供

するものである。

本発明に用いられる重合開始剤は、塩酸塩の形の塩素イオンを含まず、しかも水分散可能な重合開始剤であり、たとえば以下に示すようなアゾ系の開始剤が例示される。

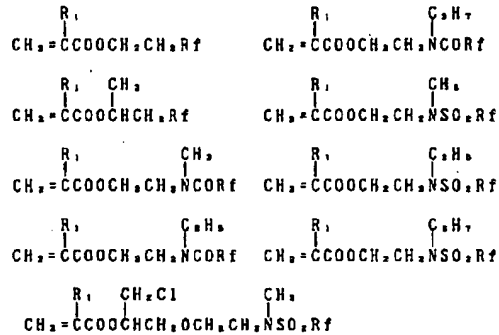


本発明における撥水撥油剤は、ここで例示した様に塩酸塩の形の塩素イオンを含まず、しかも水分散可能な重合開始剤を用い、水媒体中でポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを、界面活性剤と必要に応じて水可溶の有機溶媒を分散助剤として用いて乳化重合を行なうことによって得ることができる。重合温度は開始剤に応じて選ぶことができるが、通常40℃～80℃が好適である。

本発明の撥水撥油剤は、塩酸塩の形の塩素イ

オンを含まない重合開始剤を用いているため、
樹水樹油剤中の塩素イオン濃度を 20mol% / 2
~ 15 mol% / 2 以下とすることができる。

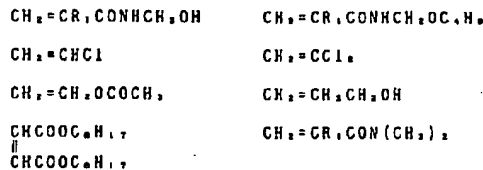
ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化
合物としては、



(ここで R₁ は H もしくは CH₃)

のごときポリフルオロアルキル基を含有する
(メタ)アクリル酸エステルを好適なものとし
てあげることができ、これらの 2 種以上、また
は炭素数の異なる化合物を 2 種以上併用するこ
とも可能である。

などのメタクリル酸およびアクリル酸もしくは
それらのエステル類や下式で示されるような

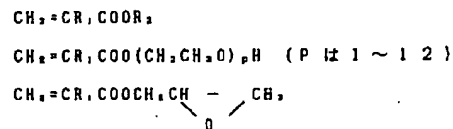


(ここで R₁ は H、または CH₃)

のごとき(メタ)アクリル酸アミド誘導体、塩
化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有ビ
ニルモノマー、エチレン、ビニルアルキルエー
テル、酢酸ビニル、マレイン酸無水物およびマ
レイン酸ジアルキルエステル、スチレン、ロー
メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリ
ロニトリル、ブタジエン、イソブレン、クロロ
ブレン、メチルビニルケトンなどが好ましい。
このうち特に塩化ビニルもしくは塩化ビニリデ
ンは必須成分として必要であり、さらにこれら
の共重合性化合物を、塩化ビニルまたは塩化ビ
ニリデン以外に 2 種以上併用することも可能で

前述の R₁ は炭素数 3 ~ 21 個、好ましくは
4 ~ 16 個の直鎖状または分岐鎖状のポリフル
オロアルキル基であり、通常は末端部がパー
フルオロアルキル基であるものが選定される
が、末端部に水素原子あるいは塩素原子を含む
もの、あるいはオキシポリフルオロアルキレン
含有基なども使用可能である。

ポリフルオロアルキル基を含有するアクリル
酸エステルもしくはメタクリル酸エステルのご
ときポリフルオロアルキル基含有の重合し得る
化合物と共重合可能な化合物としては、以下の
ごとき、ラジカル反応性の不飽和結合を持った
化合物であり、



(ここで R₁ は H、または CH₃、R₂ は H、また
は C₆H₅、q は 1 から 23 であり好ましく
は 1 ~ 6)

ある。これらのポリフルオロアルキル基を含ま
ない重合し得る化合物を共重合させる事によ
り、樹水樹油性や防汚性に加えて、耐ドライク
リーニング性、耐洗濯性、溶解性、硬さ、触感
などの種々の性質を改善することができる。
共重合体 100 重量部に対する、ポリフルオロア
ルキル基含有の重合し得る化合物の共重合割合
は、20 ~ 80 重量部が適当である。

水分散型とするための分散剤としての界面活
性剤は、ノニオン系、アニオン系、カチオン
系、両性系等各種のものが採用可能であり、こ
れらを適宜併用してもよい。具体的にはポリオ
キシエチレンモノオレイルエーテル、ポリオキ
シエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシ
エチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、
ポリオキシエチレンモノオレイル酸エステル、
ポリオキシエチレンモノアルキルカルボン酸エ
ステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステル
などのノニオン系界面活性剤や、3 級アミンの
酢酸塩、4 級アンモニウム塩などのカチオン系

界面活性剤、アルキルスルホン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とその塩、アルキルカルボン酸とその塩、アルコキシポリオキシエチレンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、ベタイン型もしくはコリン、エタノールアミン等のリン酸エステル型などの両性系界面活性剤等が好ましい。

水可溶性の有機溶剤の存在は、ポリフルオロアルキル基を含有する重合しうる化合物の分散性を良好にし、他の共重合性ポリマーとの共重合性を良好にする。この目的に適した溶剤としては、ポリフルオロアルキル基を含有する重合しうる化合物に対して溶解性のある水可溶の溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチル

エーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類などが好適なものとして例示される。これらの有機溶剤の添加量は、本発明の重合体 100重合部あたり、通常 2 ~ 300重量部好ましくは 5 ~ 120部の範囲から選定される。

本発明の撥水撥油剤を水分散型とした場合に本発明の重合体の固形分濃度は、特に限定されないが、通常は 2 ~ 60 wt%，好ましくは 5 ~ 50 wt% に調製され、加工にあたっては、これを水によって 0.2 ~ 16 wt% 程度に希釈した状態で使用される。そして、かかるエマルジョン型の撥水撥油剤は、有機溶剤型のものに比して、原液の引火点が高い、固形分濃度を高くすることが可能であるなどの利点があり、さらに

加工時の作業環境汚染を極小にすることができるとの種々の利点を有するものである。

本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、浸漬塗布等のごとき被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採られる。また、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なっても良い。更に本発明の撥水撥油剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料定着剤、防シワ剤などを添加して併用する事ももちろん可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、繊維製品であれば、特に限定なく種々の例をあげることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンのごとき種々の合成繊維、レーヨン、アセタートのごとき半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊

維のごとき無機繊維、あるいはこれらの混合繊維及び織物などがあげられる。

〔作用〕

本発明において、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤の長期間の貯蔵安定性は、組成物の媒体である水中に溶存している塩素イオンが、重要な影響を及ぼしていることが判った。すなわち、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む共重合体エマルジョンは、長期間放置されると共重合体から塩化ビニル構造または塩化ビニリデン構造に起因する塩素が脱離反応を起こし、その結果共重合体の構造および性能を劣化させる。この脱塩素反応は組成物中に溶存している塩素イオン濃度に依存し、溶存塩素イオン濃度が高いほど、脱塩素反応が促進される。しかるに従来の塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤においては、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と

塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させるための重合開始剤として、アゾ系の塩酸塩を用いているために、重合後、組成物の媒体である水中に重合開始剤に起因する塩素イオンが高い濃度で溶存していた。このためこの共重合組成物を長期間貯蔵しておく、この溶存塩素イオンによって共重合体の脱塩素反応が促進され、ポリマー構造の変化や、処理時の性能低下という問題と共に、着色やエマルジョンの破壊を引き起こすことが示唆された。組成物の水媒体中に溶存している塩素イオンを減少させるために、塩素イオンの発生源を検討したところ、重合開始剤に塩酸塩の形で含まれている塩素イオンが、原料由来で発生する塩素イオンの大部分を占めていることが判明した。そこで、塩酸塩の形の塩素イオン含まず、しかも水分散可能な重合開始剤を使用し、撥水撥油剤中の水媒体に含まれる塩素イオン濃度を減少させることによって、塩化

ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合体成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤中の共重合体から塩化ビニル構造または塩化ビニリデン構造に起因する塩素の脱離反応を抑制し、長期間の貯蔵安定性を向上させたものと考えられる。この説明が本発明を何ら限定するものでないことはもちろんである。

[実施例]

次に本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事はもちろんである。

以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示した。すなわち、撥水性は、J I S L-1092のスプレー法による撥水性ナンバー（下記第1表参照）をもって表わし、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試験布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判別した（A A T C C-T M 118-1966）。

第 1 表

撥水性 No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

第 2 表

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm ²⁵ ℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン 35部 Nujol 65部 の混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	—

なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+印を付したものは、それぞれの性能がわずかに良好なものを示す。

実施例1

熱電対式温度計、電流式攪拌機を装着した、ガラス製オートクレーブ（内容積1ℓ）中に、パーフルオロアルキルエチルアクリレート（以下FA） $[C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH=CH_2]$ 120g、N-メチロールアクリルアミド 4g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 2g、アセトン 120g、水 350g、アゾビス（ジメチレンイソブチラミジン）＜和光化成製品 VA-061＞ 2gを加え、攪拌しながら約20分間窒素置換を行ない塩化ビニル 76gを加えたのち、60℃に昇温し、重合を開始させる。60℃で15時間保温攪拌したのち冷却し、固形分濃度31%のエマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーによる共重合反応の転化率は99.0～99.8%（パーフルオロアル

キル基含有の重合し得る化合物に対して) であった。また、全反応モノマーに対する安定乳化エマルションの収率は 95~99% であった。

実施例 2~6、比較例 1~4

実施例 1 と同様の方法にて、モノマー、乳化剤重合開始剤を変更し乳化重合を行なった。用いたモノマー、乳化剤、重合開始剤を第 3 表、第 4 表に示した。

第 3 表

実施例	仕込みモノマー組成 / 仕込み量 (g)	ノニオン系乳化剤 / 仕込み量 (g)	カチオン系乳化剤 / 仕込み量 (g)	開始剤
1	FA/VC&/N-MAM = 120/76/4	モノリキシルヘンタリルエーテル = 10	ジブチリトリブチルアミンクロライド = 2	第 4 表 A
2	FA/VC&/HEA = 120/76/4	モノリキシルヘンタリルエーテル = 10	なし	第 4 表 B
3	FA/VC&/ジブチリトリブチルアミン = 120/76/4	モノリキシルヘンタリルエーテル = 10	セレンジブチルアミン塩酸塩 = 2	第 4 表 C
4	FA/VC&/DOM/N-MAM = 120/80/14/6	モノリキシルヘンタリルエーテル = 14	ジブチリトリブチルアミンクロライド = 2	第 4 表 A
比較例				
1	FA/VC&/N-MAM = 120/76/4	モノリキシルヘンタリルエーテル = 10	ジブチリトリブチルアミンクロライド = 2	第 4 表 D
2	FA/VC&/HEA = 120/76/4	モノリキシルヘンタリルエーテル = 10	なし	第 4 表 D
3	FA/VC&/ジブチリトリブチルアミン = 120/76/4	モノリキシルヘンタリルエーテル = 10	セレンジブチルアミン塩酸塩 = 2	第 4 表 D
4	FA/VC&/DOM/N-MAM = 120/80/14/6	モノリキシルヘンタリルエーテル = 14	ジブチリトリブチルアミンクロライド = 2	第 4 表 D

VC&: 塩化ビニル DOM: ジオクチルマレート N-MAM: N-メチロールアクリルアミド HEA: ヒドロキシエチルアクリレート

モノリキシルヘンタリルエーテル: EO 付加モル数 平均 20 個モノリキシルヘンタリルエーテル: EO 付加モル数 平均 20 個

モノリキシルヘンタリルエーテル: EO 付加モル数 平均 18 個

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成6年(1994)4月19日

【公開番号】特開平4-80219
 【公開日】平成4年(1992)3月13日
 【年通号数】公開特許公報4-803
 【出願番号】特願平2-190819
 【国際特許分類第5版】

C08F 220/22 MMT 7242-4J
 220/36 MMP 7242-4J
 222/12 MMH 7242-4J
 C09K 3/18 103 8318-4H

手続補正書

平成5年6月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第190819号

2. 発明の名称

フッ素系撥水撥油剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル

氏 名 弁理士(7179) 内 田 明

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙1のとおり訂正する。
- 2) 明細書第7頁第2～3行の「 $20\text{mol}\%/\text{g} \sim 15\text{mol}\%/\text{g}$ 」を「 $0.20\text{mol}/\text{g}$ 以下、特に $0.15\text{mol}/\text{g}$ 」に訂正する。
- 3) 明細書第13頁第15行の「できる」を「できる」に訂正する。
- 4) 明細書第21頁第4表において「重合開始剤名称」の欄の「1. $1'-[(1-\text{シアノ}-1-メチルエチル)アミノ]アミノ$ 」を「2-シアノ-2-プロパノールアミノ」に訂正する。
- 5) 明細書第21頁第4表において「重合開始剤名称」の欄の「2. $2'-\text{アミノ}(2-シアノプロパノール)アミノ$ 」を「2,2'-アミノ(2-シアノプロパノール)アミノ」に訂正する。
- 6) 明細書第23頁を別紙2のとおり訂正する。

以 上

別紙1

2. 特許請求の範囲

1. ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む共重合体及び重合開始剤を含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤において、重合開始剤が、塩酸塩の形の塩素イオンを含まず水分散可能なものであることを特徴とするフッ素系撥水撥油剤。
2. 塩酸塩の形の塩素イオンを含まず水分散可能な重合開始剤がアゾ系の重合開始剤である請求項1に記載のフッ素系撥水撥油剤。
3. アゾ系の重合開始剤が2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]である請求項2に記載のフッ素系撥水撥油剤。
4. 撥水撥油剤中の塩素イオン濃度が 0.20 mol/l 以下である請求項1に記載のフッ素系撥水撥油剤。

別紙2

第 5 表

実施例	保存安定性試験	撥水撥油性 (710777)		塩素イオン濃度 mol/l
		撥水性	撥油性	
1	3ヶ月不変	100	5	0.098
2	3ヶ月不変	100	6	0
3	3ヶ月不変	100	6	0.111
4	3ヶ月不変	100	6	0.109
比較例				
1	2ヶ月後黄変	100	4	0.348
2	3ヶ月後黄変	100	6	0.250
3	2ヶ月後ゲル化	90	6	0.352
4	1ヶ月後褐色化 2ヶ月後ゲル化	100	6	0.360

なお、保存安定性試験は45℃の恒温槽に静置し、三ヶ月間の安定性を検討した。